

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-075721

(43)Date of publication of application : 25.03.1997

(51)Int.Cl.

B01J 20/18  
B01D 53/04

(21)Application number : 07-258321

(71)Applicant : TOKYO GAS CO LTD

(22)Date of filing : 12.09.1995

(72)Inventor : TANAGAWA TSUKASA

## (54) ABSORBENT FOR REMOVING MINOR COMPONENT IN HYDROCARBONIC GAS

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To efficiently remove a minute amt. of sulfur compds. in an adsorbent prepared by depositing metal on a reformed binderless zeolite obtained by heat-treating a binderless zeolite having a micropore by specifying the heat-treating temp., deposited metal and content of a crystalline body in each zeolite, respectively.

SOLUTION: An A- or X-type zeolite having a first micropore and a micropore is heat-treated at 500-1,200°C to form a definite number of second micropores to form an A- or X-type reformed binderless zeolite to which a metal selected from a group consisting of manganese, cobalt, copper, nickel, iron and platinum is deposited. At this time, a zeolite crystalline body having a micropore is incorporated into the binderless zeolite by 95-100wt.%, and the reformed binderless zeolite contains 90-96wt.% zeolite crystalline body having a micropore. Consequently, a minute amt. of sulfur compds. in gaseous hydrocarbons are efficiently removed.

TRANSLATION

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the  
examiner's decision of rejection or application  
converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of  
rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

WEST

## End of Result Set



Generate Collection

Print

L2: Entry 4 of 4

File: DWPI

Mar 25, 1997

DERWENT-ACC-NO: 1997-239858

DERWENT-WEEK: 199722

COPYRIGHT 2003 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Absorbent for trace component removal in hydrocarbon system gas - comprises carrying e.g. manganese and platinum on A-type modified binder-free zeolite, having good absorption

PATENT-ASSIGNEE:

ASSIGNEE

TOKYO GAS CO LTD

CODE

TOLG

PRIORITY-DATA: 1995JP-0258321 (September 12, 1995)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
JP 09075721 A	March 25, 1997		006	B01J020/18

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DATE	APPL-NO	DESCRIPTOR
JP 09075721A	September 12, 1995	1995JP-0258321	

INT-CL (IPC): B01 D 53/04; B01 J 20/18

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 09075721A

BASIC-ABSTRACT:

The absorbent comprises carrying at least one kind of metal selected from gp. consisting of manganese, cobalt, copper, nickel, iron and platinum on A- or X-type modified binder-free zeolite contg. 90-96 wt. % of zeolite crystal member provided with macro-holes and microholes.

ADVANTAGE - Trace component, in particular, sulphur compound contained in gas for fuel cell can be removed efficiently by absorbent excellent in absorption performance.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/0

TITLE-TERMS: ABSORB TRACE COMPONENT REMOVE HYDROCARBON SYSTEM GAS COMPRISE CARRY MANGANESE PLATINUM TYPE MODIFIED BIND FREE ZEOLITE ABSORB

ADDL-INDEXING-TERMS:

FUEL CELL

DERWENT-CLASS: H02 J01 L03 X16

CPI-CODES: H02-B01; J01-E02B; L03-E04;

EPI-CODES: X16-C;

SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers: C1997-077242

Non-CPI Secondary Accession Numbers: N1997-198125

## \* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

DETAILED DESCRIPTION

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[The technical field to which invention belongs] this invention relates to the adsorbent for minor-constituent removal and its removal methods, such as a sulfur compound contained in hydrocarbon system gas.

[0002]

[Description of the Prior Art] After calcinating synthetic 4A type zeolite powder, and kaolin type clay and the extrusion molding object of the mixture of the predetermined rate of NaOH, JP,2-157119,A is made to convert clay into 4A type zeolite in NaOH solution, and the manufacture method of A type binder loess zeolite molding object of having the outstanding mechanical strength and outstanding high adsorption capacity is indicated. However, when this A type binder loess zeolite molding object is used as an adsorbent for removal of minor constituents, such as a sulfur compound contained in hydrocarbon system gas, especially the material gas for fuel cells, the adsorptivity ability should not be satisfied.

[0003] After fabricating and calcinating the mixture which consists of synthetic X type zeolite powder, kaolin type clay, and a solid-state reactivity silica, the manufacture method of the binder loess X type zeolite molding object adsorption capacity and whose physical mechanical strength improve is indicated by making NaOH solution contact JP,4-198011,A. However, when this binder loess X type zeolite molding object is used as an adsorbent for removal of minor constituents, such as a sulfur compound contained in hydrocarbon system gas, especially the material gas for fuel cells, the adsorptivity ability should not be satisfied.

[0004]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] this invention makes it the technical problem to offer the removal method of minor constituents, such as a sulfur compound which uses the adsorbent and this adsorbent which have the adsorptivity ability which was excellent as an object for removal of minor constituents, such as a sulfur compound contained in the material gas for fuel cells containing minor constituents, such as hydrocarbon system gas, especially a sulfur compound.

[0005]

[Means for Solving the Problem] this invention to A type or the X type reforming binder loess zeolite in which heat-treat A type or the X type binder loess zeolite which has the 1st macropore and a micropore at the temperature of 500 - 1200 degrees C, and it makes it come to form the 2nd macropore of a constant rate. It comes to support manganese, cobalt, copper, nickel, iron, and at least one sort of metals chosen from the group which consists of platinum. This binder loess zeolite contains the zeolite crystalline which has a micropore in 95 - 100% of the weight of the range. Adsorbent for the minor-constituent removal in hydrocarbon system gas; and the minor constituent which are characterized by this reforming binder loess zeolite containing the zeolite crystalline which has a micropore in 90 - 96% of the weight of the range, It is hydrocarbon system gas containing especially a sulfur compound. Ordinary-pressure - 10 kg/cm<sup>2</sup>. The method of removing the minor constituent in the hydrocarbon system gas characterized by contacting the aforementioned adsorbent to the bottom of a flow and pressure requirement, especially a sulfur compound is offered.

[0006]

[Embodiments of the Invention] A type or the X type binder loess zeolite used in this invention commercially elegantly it can be used -- as the example -- BL type ZEORAMU-A5 (the TOSOH CORP. make --) A type binder loess zeolite and a tradename -- all -- a hole -- the 15% of the 1st macropore volume percentages to capacity about 98 % of the weight of zeolite crystalline content, 5A of micro apertures, and BL type MS-13X (the product made from UCC --) a X type binder loess zeolite and a tradename -- all -- a hole -- the 16% of the 1st macropore volume percentages to

capacity, about 98 % of the weight of zeolite crystalline content, 10A of micro apertures etc., etc. are raised, and the zeolite crystalline which usually has a micropore is contained in 95 - 100% of the weight of the range This micropore has a 5-10A diameter.

[0007] By being 600-1100 degrees C in temperature preferably, for example, heat-treating A type or 500-1200 degree C of X type binder loess zeolites in this invention, for 1 to 20 hours, destroy a part of crystal structure of the zeolite crystalline which has a micropore, the 2nd macropore of a constant rate is made to form, and A type and an X type reforming zeolite are obtained. Cutting of the chemical bond in which the temperature of the above-mentioned heat treatment forms the crystal structure at less than 500 degrees C is inadequate, and since a crystal structure object will be destroyed if it exceeds 1200 degrees C preferably, since the 2nd macropore is hard to be formed, it is not desirable. Although the above-mentioned heat treatment can be preferably performed to the bottom of the atmosphere of inert gas under atmosphere, such as air and inert gas, it is desirable to make the moisture of 1 - 5 capacity % live together in the case.

[0008] By heat-treating A type or an X type zeolite, the Si-aluminum-O combination in the zeolite crystal structure is cut, it becomes Si-O combination, and that in which the 2nd macropore is formed is presumed. Therefore, to a sulfur compound, the 2nd macropore has a certain amount of adsorption selectivity, though it is weak, and since it is considered that selective-adsorption nature is hardly shown to hydrocarbon system gas on the other hand, it sets it to binder addition zeolite. Like [ in the case of the macropore (the following 3rd macropore) formed with a binder ] That to which the diffusion to the micropore of a sulfur compound is blocked by lock out of the macropore which passes through the micropore by the hydrocarbon system gas to the macropore wall of hydrocarbon system gas by which it is adsorbed as a result adsorbed, and the adsorptivity ability of the sulfur compound to a micropore does not fall is presumed. However, that to which has the diffusion disturbance to the micropore of a sulfur compound by the hydrocarbon system gas of high concentration [ \*\*\*\* / that the diffused resistor of the sulfur compound from an adsorbent front face to a micropore will become large if the amount of a micropore will decrease if there are too many amounts of the 2nd macropore, the surface coverage of a sulfur compound will also fall and there are too few amounts of the 2nd macropore on the other hand ], and surface coverage falls is presumed. As for A type or the X type reforming binder loess zeolite obtained with the above-mentioned heat treatment by the above-mentioned reason, it is desirable to contain the zeolite crystalline which has a micropore in 90 - 96% of the weight of the range.

[0009] In case the 1st macropore in A type or an X type binder loess zeolite manufactures these binder loess zeolites the crystal structure of the zeolite crystalline which has a micropore is destroyed and formed, and it is similar to the 2nd macropore of the above.

[0010] The volume percentage of the 1st macropore to capacity is usually in 10 - 30% of range. described [ above ] A type and an X type binder loess zeolite -- setting -- all -- a hole -- the aforementioned reforming binder loess zeolite -- all -- a hole -- all the macropore volume percentages to capacity 30 to 45% usually It is not desirable, in order that the micropore which has adsorption selectivity may decrease more than required, if it is in 35 - 40% of range preferably, and this percentage exceeds 45% preferably, since diffusion to a micropore from the macropore of minor constituent such as a sulfur compound, is not fully performed at less than 30%.

[0011] In this invention, manganese, cobalt, copper, nickel, iron, and platinum can be used as a metal supported by the aforementioned reforming binder loess zeolite.

[0012] This metal can be supported to the aforementioned reforming binder loess zeolite according to sinking in or to ion exchange. The 0.01 - 1 % of the weight of the amounts of support in the case of supporting according to sinking is in 0.01 - 0.1% of the weight of the range preferably, and since this amount of support will have a bad influence on the pore size of a micropore if it exceeds 1 % of the weight preferably, since adsorption activity is not fully obtained less than 0.01 % of the weight, it is not desirable. The 20 - 40% of the amounts of support in the case of supporting the aforementioned metal according to the ion exchange is in 20 - 30% of range preferably as a rate of the ion exchange, and since this rate of the ion exchange will have a bad influence on the pore size of a micropore if it exceeds 40% preferably, since adsorption activity is not enough obtained at less than 20%, it is not desirable.

[0013] As an example of the hydrocarbon system gas in this invention, liquefied petroleum gas, such as town gas, natural gas, LPG, naphtha, and lamp oil, etc. is raised, and material gas, such as a fuel cell, a hydrogen manufacturing installation, and a town gas manufacturing installation, is included.

[0014] As an example of the minor constituent contained in the hydrocarbon system gas in this invention, sulfur compounds, such as a hydrogen sulfide, a methyl mercaptan, methyl sulfide, dimethyl sulfide, t-butyl mercaptan, a carbonyl sulfide, and a thiophene, a carbon monoxide, a carbon dioxide, etc. are raised.

[0015] The removal method of minor constituents, such as a sulfur compound contained in the hydrocarbon system gas

in this invention, is performed by contacting hydrocarbon system gas to the aforementioned adsorbent of this invention with which for example, the flow system packed bed was filled up under a fixed condition, for example, the reaction temperature of 0-50 degrees C, reaction pressure 1 - 10 kg/cm<sup>2</sup>, and the condition of GHSV10000-95000h-1. The above-mentioned reaction pressure is 10 kg/cm<sup>2</sup>. Since the influence of the coadsorption of a hydrocarbon component will become large if it exceeds, it is not desirable.

[0016]

[Example] Hereafter, an example and the example of comparison explain this invention in more detail. Unless it refers especially here, "%" is based on weight criteria. the content of the zeolite crystalline which has a micropore -- method such as an X-ray diffraction method and an electron diffraction method, -- measuring -- all -- a hole -- the macropore volume percentage to capacity was measured by methods, such as a BET adsorption method and the pore distribution method

[0017] 92% of zeolite crystalline content in which an example of manufacture 1 micro aperture heat-treats BL type ZEORAMU-A5 20(TOSOH CORP. make, A type binder loess zeolite, and tradename -- all -- hole -- 15% [ of the 1st macropore volume percentages to capacity ], and about 98% of zeolite crystalline content) g which is 5A at 800 degrees C for 6 hours, and has a micropore -- and -- all -- a hole -- heat treatment binder loess zeolite of 35% of all macropore volume percentages to capacity 20g In 0.5l. of solution of a 0.5 mols [ which were prepared separately //l. ] cobalt-nitrate hydrate, heat treatment binder loess zeolite 10g was added, and it dried at 120 degrees C after 1-hour sinking in it for 10 hours, subsequently it calcinated at 500 degrees C in it for 3 hours, and 10g (the following, adsorbent 1) of adsorbents was obtained in it. When the amount of support of cobalt was analyzed by the X-ray fluorescence analysis the ICP illuminant light method, and the solvent extraction method, it was 0.08%.

[0018] heat treatment binder loess zeolite 20g which has 95% of zeolite crystalline content in which an example of manufacture 2 micro aperture heat-treats BL type ZEORAMU-A5 20(TOSOH CORP. make, A type binder loess zeolite, and tradename -- all -- hole -- 15% [ of the 1st macropore volume percentages to capacity ] and about 98% of zeolite crystalline content) g which is 5A at 600 degrees C for 10 hours, and has a micropore, and 38% of all macropore volume percentages to \*\*\*\* capacity was obtained In 0.7l. of solution of a 0.7 mols [ which were prepared separately //l. ] nickel nitrate hydrate, heat treatment binder loess zeolite 10g was added, and it dried at 120 degrees C after 1-hour sinking in in it for 10 hours, subsequently it calcinated at 500 degrees C in it for 3 hours, and 10g (the following, adsorbent 2) of adsorbents was obtained in it. When the amount of support of nickel was analyzed by the ray fluorescence analysis, the ICP illuminant light method, and the solvent extraction method, it was 0.08%.

[0019] BL type of 10A of example of manufacture 3 micro apertures -- 92% of zeolite crystalline content which heat treats MS-13X(product [ made from UCC ], X type binder loess zeolite, and tradename -- all -- hole -- 16% [ of the 1st macropore volume percentages to capacity ], and about 98% of zeolite crystalline content)30g at 1000 degrees C for hours, and has a micropore -- and -- all -- a hole -- heat treatment binder loess zeolite 30g which has 40% of all macropore volume percentages The ion exchange was performed until it added heat treatment binder loess zeolite 10 in 0.8l. of 0.5 mols [ which were prepared separately //l. ] copper-nitrate solution and the rate of the ion exchange became 26% in it at the temperature of 40 degrees C. Subsequently, it dried at 115 degrees C after rinsing and the air drying for 10 hours, subsequently it calcinated at 500 degrees C for 3 hours, and 10g (the following, adsorbent 3) of adsorbents was obtained.

[0020] it replaced with the binder loess zeolite of the example 1 of example of manufacture 4 manufacture, and 40g (henceforth, comparison adsorbent 1) of adsorbents was obtained like the example 1 of manufacture except using ZEORAMU A5(TOSOH CORP. make, A type binder addition zeolite Plastic-solid, and tradename -- all -- hole -- 85 [ of the 1st macropore volume percentages to capacity ], and 70 % of the weight of zeolite crystalline content) of 5A micro apertures 40g

[0021] it replaced with the heat treatment binder loess zeolite of the example 3 of example of manufacture 5 manufacture, and 30g (henceforth, comparison adsorbent 2) of adsorbents was obtained like the example 3 of manufacture except using MS-13X(product [ made from UCC ], X type binder addition zeolite Plastic-solid, tradename, and about 70% of zeolite crystalline content -- all -- hole -- 82% [ of the 1st macropore volume percentage to capacity ], and tradename)30g of 10A of micro apertures

[0022] it replaced with the heat treatment binder loess zeolite of the example 1 of example of manufacture 6 manufacture, and 50g (henceforth, comparison adsorbent 3) of adsorbents was obtained like the example 3 of manufacture except using it as it is without fabricating 50g (99% of zeolite crystalline content which has a micropore all -- a hole -- the 13% of the 1st macropore volume percentages to capacity) of crystal grain of A type zeolite of 5A micro apertures

[0023] it replaced with the heat treatment binder loess zeolite of the example 3 of example of manufacture 7 manufacture, and 40g (henceforth, comparison adsorbent 4) of adsorbents was obtained like the example 3 of manufacture except using it as it is without fabricating 40g (98% of zeolite crystalline content which has a micropore all -- a hole -- the 10% of the 1st macropore volume percentages to capacity) of crystal grain of the X type zeolite of 10A of micro apertures

[0024] 20g (comparison adsorbent 5) of adsorbents was obtained like the example 1 of manufacture except not heat-treating A type binder loess zeolite of the example 1 of example of manufacture 8 manufacture.

[0025] 30g (comparison adsorbent 6) of adsorbents was obtained like the example 3 of manufacture except not heat-treating the X type binder loess zeolite of the example 3 of example of manufacture 9 manufacture.

[0026] It is filled up with 30ml of the adsorbent 1 obtained by the cylinder-like reactor with a diameter [ example 1 / 30mm ], and a length of 300mm in the example 1 of manufacture (the path of 1.5mm, a length of 5.0mm, pellet-like; pack density 0.65 [ about ]). The following composition: It is Table 1 about the sample gas which consists of methane 90.38 capacity %, ethane 4.55 capacity %, propane 3.31 capacity %, isobutane 0.73 capacity %, normal butane 0.94 capacity %, isopentane 0.03 capacity %, normal pentane 0.01 capacity %, nitrogen 0.05 capacity %, and 15 ppm of hydrogen sulfides. [0027]

[Table 1]

表 1

反 応 温 度 (℃)	2 0
反 応 圧 力 (k g / c m <sup>2</sup> )	1 (常圧)
ガ ス 流 通 量 (ℓ / h r)	3 0 0
G H S V (h <sup>-1</sup> )	1 0 0 0 0
破 過 点	出口ガス中硫化水素の濃度が 0. 5 p p mとなった点

[0028] It was alike, and under the shown condition, this adsorbent restoration reactor was circulated, the adsorption experiment of the hydrogen sulfide in sample gas was conducted, and the amount of adsorption of a hydrogen sulfide was measured. It is shown in Table 2 by making the obtained amount of adsorption into surface coverage. In Table 2 the amount of adsorption of the hydrogen sulfide per unit weight of an adsorbent is expressed in the percentage as surface coverage as an amount of a sulfur atom.

[0029] It replaced with the conditions of examples 2-6 and one to example of comparison 12 example 1, and the same experiment as an example 1 was conducted except having changed into the conditions shown in Table 2, respectively. The obtained result is shown in Table 2.

[0030]

[Table 2]



表 2

実施例 および 比較例	吸着剤	反応圧力 (kg/cm <sup>2</sup> )	ガス処理量 (標準状態) (m <sup>3</sup> )	吸着率 (%)
実施例 1	吸着剤 1	1	2 4 6	2 7
実施例 2	吸着剤 1	3	3 1 9	3 5
実施例 3	吸着剤 2	1	2 2 8	2 5
実施例 4	吸着剤 2	3	2 9 2	3 2
実施例 5	吸着剤 3	1	2 3 7	2 6
実施例 6	吸着剤 3	3	3 2 8	3 6
比較例 1	比較吸着剤 1	1	1 1 9	1 3
比較例 2	比較吸着剤 1	3	6 4	7
比較例 3	比較吸着剤 2	1	1 1 0	1 2
比較例 4	比較吸着剤 2	3	4 6	5
比較例 5	比較吸着剤 3	1	1 6 4	1 8
比較例 6	比較吸着剤 3	3	1 8 2	2 0
比較例 7	比較吸着剤 4	1	1 5 5	1 7
比較例 8	比較吸着剤 4	3	1 8 2	2 0
比較例 9	比較吸着剤 5	1	2 0 0	2 2
比較例 10	比較吸着剤 5	3	1 6 4	1 8
比較例 11	比較吸着剤 6	1	1 9 1	2 1
比較例 12	比較吸着剤 6	3	1 5 5	1 7

[0031] The same experiment as an example 1 was conducted except using the sample gas and the adsorbent 3 which replace with 15 ppm of hydrogen sulfides in the sample gas of example 7 example 1, and contain dimethyl sulfide 20ppm. The obtained result is shown in Table 3.

[0032] It replaced with the conditions of an example 8 and 13 to example of comparison 18 example 7, and the same experiment as an example 7 was conducted except having changed into the conditions shown in Table 3, respectively The obtained result is shown in Table 3.

[0033] The same experiment as an example 1 was conducted except using the sample gas and the adsorbent 3 which replace with 15 ppm of hydrogen sulfides in the sample gas of example 9 example 1, and contain 50 ppm of carbon dioxides. Surface coverage is expressed with weight % of the amount of adsorption of a carbon dioxide to an adsorb

[0034] It replaced with the conditions of an example 10 and 19 to example of comparison 24 example 9, and the same experiment as an example 9 was conducted except having changed into the conditions shown in Table 3, respectively The obtained result is shown in Table 3.

[0035]

[Table 3]

表 3

実施例 および 比較例	吸着剤	反応圧力 (kg/cm <sup>2</sup> )	ガス処理量 (標準状態) (m <sup>3</sup> )	吸着率 (%)
実施例 7	吸着剤 3	1	157	23
実施例 8	吸着剤 3	3	191	28
比較例 13	比較吸着剤 2	1	68	10
比較例 14	比較吸着剤 2	3	48	7
比較例 15	比較吸着剤 4	1	89	13
比較例 16	比較吸着剤 4	3	102	15
比較例 17	比較吸着剤 6	1	116	17
比較例 18	比較吸着剤 6	3	89	13
実施例 9	吸着剤 3	1	36	18
実施例 10	吸着剤 3	3	50	25
比較例 19	比較吸着剤 2	1	16	8
比較例 20	比較吸着剤 2	3	12	6
比較例 21	比較吸着剤 4	1	24	12
比較例 22	比較吸着剤 4	3	20	10
比較例 23	比較吸着剤 6	1	34	17
比較例 24	比較吸着剤 6	3	30	15

[0036]

[Effect of the Invention] According to this invention, the minor constituent contained in hydrocarbon system gas, especially the material gas for fuel cells using the adsorbent and this adsorbent which have the adsorptivity ability which was excellent as an object for removal of minor constituents, such as a sulfur compound contained in the material gas for fuel cells containing minor constituents, such as hydrocarbon system gas, especially a sulfur compound, especially the method of removing a sulfur compound efficiently are offered.

[Translation done.]

## \* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

**CLAIMS**


---

[Claim(s)]

[Claim 1] To A type or the X type reforming binder loess zeolite in which heat-treat A type or the X type binder loess zeolite which has the 1st macropore and a micropore at the temperature of 500-1200 degrees C, and it makes it come form the 2nd macropore of a constant rate It comes to support manganese, cobalt, copper, nickel, iron, and at least on sort of metals chosen from the group which consists of platinum. This binder loess zeolite contains the zeolite crystalline which has a micropore in 95 - 100% of the weight of the range. The adsorbent for the minor-constituent removal in hydrocarbon system gas characterized by this reforming binder loess zeolite containing the zeolite crystalline which has a micropore in 90 - 96% of the weight of the range.

[Claim 2] The adsorbent according to claim 1 with which this heat treatment is performed at the temperature which is 600-1100 degrees C.

[Claim 3] this binder loess zeolite -- all -- a hole -- the 1st macropore volume percentage to capacity -- 10 - 30% of range -- it is -- this reforming binder loess zeolite -- all -- a hole -- the adsorbent according to claim 1 which has all the macropore volume percentages to capacity in 30 - 45% of range

[Claim 4] The adsorbent according to claim 1 with which this metal is supported by sinking in 0.05 to 1% of the weight.

[Claim 5] The adsorbent according to claim 4 in the range this amount of support of whose is 0.05 - 0.1 % of the weight.

[Claim 6] The adsorbent according to claim 1 with which this metal is supported in the range of 20 - 40% of rates of ion exchange by the ion exchange.

[Claim 7] The adsorbent according to claim 6 in the range this rate of the ion exchange of whose is 20 - 30%.

[Claim 8] The adsorbent according to claim 1 in the range whose path of this micropore is 5A - 10A.

[Claim 9] An adsorbent given in any of the claims 1-8 these minor constituents of whose are sulfur compounds they are.

[Claim 10] It is hydrocarbon system gas containing a minor constituent Ordinary-pressure - 10 kg/cm<sup>2</sup> The minor-constituent removal method in the hydrocarbon system gas characterized by contacting an adsorbent given in any of claims 1-8 they are to the bottom of a flow and pressure requirement.

[Claim 11] The removal method according to claim 10 that this minor constituent is a sulfur compound.

---

[Translation done.]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-75721

(43)公開日 平成9年(1997)3月25日

(51)Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 0 1 J 20/18			B 0 1 J 20/18	E
B 0 1 D 53/04			B 0 1 D 53/04	Z

審査請求 未請求 請求項の数11 F D (全 6 頁)

(21)出願番号	特願平7-258321	(71)出願人	000220262 東京瓦斯株式会社 東京都港区海岸1丁目5番20号
(22)出願日	平成7年(1995)9月12日	(72)発明者	棚川 司 神奈川県川崎市幸区南幸町2-43-906
		(74)代理人	弁理士 片桐 光治

(54)【発明の名称】 炭化水素系ガス中微量成分除去用吸着剤および除去方法

(57)【要約】

【課題】 炭化水素系ガス、特に硫黄化合物などの微量成分を含有する燃料電池用原料ガス中に含まれる硫黄化合物などの微量成分の除去用としてすぐれた吸着性能を有する吸着剤および該吸着剤を使用する微量成分の除去方法を提供する。

【解決手段】 第1マクロ孔およびミクロ孔を有するA型またはX型バインダレスゼオライトを500～1200℃の温度で熱処理して一定量の第2マクロ孔を形成させてなるA型またはX型改質バインダレスゼオライトに、マンガン、コバルト、銅、ニッケル、鉄および白金よりなる群から選ばれる少くとも1種の金属を担持してなる炭化水素系ガス中微量成分除去用吸着剤、および該吸着剤を使用して炭化水素系ガス中の微量成分を除去する方法を提供する。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 第1マクロ孔およびミクロ孔を有するA型またはX型バインダレスゼオライトを500～1200℃の温度で熱処理して一定量の第2マクロ孔を形成させてなるA型またはX型改質バインダレスゼオライトに、マンガン、コバルト、銅、ニッケル、鉄、および白金よりなる群から選ばれる少くとも1種の金属を担持してなり、該バインダレスゼオライトが、ミクロ孔を有するゼオライト結晶体を95～100重量%の範囲で含有し、該改質バインダレスゼオライトが、ミクロ孔を有するゼオライト結晶体を90～96重量%の範囲で含有することを特徴とする炭化水素系ガス中微量成分除去用吸着剤。

【請求項2】 該熱処理が600～1100℃の温度で行なわれる請求項1記載の吸着剤。

【請求項3】 該バインダレスゼオライトの全孔容積に対する第1マクロ孔容積百分率が10～30%の範囲にあり、該改質バインダレスゼオライトの全孔容積に対する全マクロ孔容積百分率が30～45%の範囲にある請求項1記載の吸着剤。

【請求項4】 該金属が含浸により0.05～1重量%担持される請求項1記載の吸着剤。

【請求項5】 該担持量が0.05～0.1重量%の範囲にある請求項4記載の吸着剤。

【請求項6】 該金属がイオン交換によりイオン交換率20～40%の範囲で担持される請求項1記載の吸着剤。

【請求項7】 該イオン交換率が20～30%の範囲にある請求項6記載の吸着剤。

【請求項8】 該ミクロ孔の径が5Å～10Åの範囲にある請求項1記載の吸着剤。

【請求項9】 該微量成分が硫黄化合物である請求項1～8の何れかに記載の吸着剤。

【請求項10】 微量成分を含有する炭化水素系ガスを常圧～10kg/cm<sup>2</sup>の圧力条件下に、請求項1～8の何れかに記載の吸着剤に接触させることを特徴とする炭化水素系ガス中の微量成分除去方法。

【請求項11】 該微量成分が硫黄化合物である請求項10記載の除去方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、炭化水素系ガス中に含まれる硫黄化合物などの微量成分除去用吸着剤およびその除去方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】特開平2-157119号公報には、合成4A型ゼオライト粉末と、カオリン型粘土及びNaOHの所定割合の混合物の押出成型体を焼成後、NaOH水溶液中で粘土を4A型ゼオライトに転化させて、優れた機械的強度及び高吸着容量を有するA型バインダレス

ゼオライト成型体の製造方法が開示されている。しかしながら、該A型バインダレスゼオライト成型体を炭化水素系ガス、特に燃料電池用原料ガス中に含まれる硫黄化合物などの微量成分の除去用吸着剤として用いた場合、その吸着性能は満足すべきものではない。

【0003】特開平4-198011号公報には、合成X型ゼオライト粉末、カオリン型粘土及び固体反応性シリカからなる混合物を成形し、焼成した後NaOH水溶液と接触させることにより、吸着容量と物理的機械強度が向上するバインダレスX型ゼオライト成型体の製造方法が開示されている。しかしながら、このバインダレスX型ゼオライト成型体を炭化水素系ガス、特に燃料電池用原料ガス中に含まれる硫黄化合物などの微量成分の除去用吸着剤として使用した場合、その吸着性能は満足すべきものではない。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、炭化水素系ガス、特に硫黄化合物などの微量成分を含有する燃料電池用原料ガス中に含まれる硫黄化合物などの微量成分の除去用としてすぐれた吸着性能を有する吸着剤および該吸着剤を使用する硫黄化合物などの微量成分の除去方法を提供することを課題としている。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】本発明は、第1マクロ孔およびミクロ孔を有するA型またはX型バインダレスゼオライトを500～1200℃の温度で熱処理して一定量の第2マクロ孔を形成させてなるA型またはX型改質バインダレスゼオライトに、マンガン、コバルト、銅、ニッケル、鉄、および白金よりなる群から選ばれる少くとも1種の金属を担持してなり、該バインダレスゼオライトが、ミクロ孔を有するゼオライト結晶体を95～100重量%の範囲で含有し、該改質バインダレスゼオライトが、ミクロ孔を有するゼオライト結晶体を90～96重量%の範囲で含有することを特徴とする炭化水素系ガス中微量成分除去用吸着剤；および微量成分、特に硫黄化合物を含有する炭化水素系ガスを、常圧～10kg/cm<sup>2</sup>の圧力条件下に、前記吸着剤に接触させることを特徴とする炭化水素系ガス中の微量成分、特に硫黄化合物を除去する方法を提供する。

## 【0006】

【発明の実施の形態】本発明において使用されるA型またはX型バインダレスゼオライトは、市販品を使用することができ、その例として、BL型ゼオラム-A5（東ソー社製、A型バインダレスゼオライト、商品名、全孔容積に対する第1マクロ孔容積百分率15%、ゼオライト結晶体含有率約98重量%、ミクロ孔径5Å）、BL型MS-13X（UCC社製、X型バインダレスゼオライト、商品名、全孔容積に対する第1マクロ孔容積百分率16%、ゼオライト結晶体含有率約98重量%、ミクロ孔径10Å）などがあげられ、通常ミクロ孔を有する

ゼオライト結晶体を95~100重量%の範囲で含有する。該ミクロ孔は、5~10Åの径を有する。

【0007】本発明においてA型またはX型バインダレスゼオライトを500~1200℃、好ましくは600~1100℃の温度で、例えば1~20時間熱処理することによりミクロ孔を有するゼオライト結晶体の結晶構造の一部を破壊して一定量の第2マクロ孔を形成させてA型およびX型改質ゼオライトが得られる。上記熱処理の温度が500℃未満では結晶構造を形成する化学結合の切断が不十分であり、第2マクロ孔が形成され難いため好ましくなく、1200℃を超えると結晶構造体が破壊されてしまうため好ましくない。上記熱処理は、空気、不活性ガスなどの雰囲気下、好ましくは不活性ガスの雰囲気下に行なうことができるが、その際に1~5容量%の水分を共存させるのが好ましい。

【0008】A型またはX型ゼオライトを熱処理することにより、ゼオライト結晶構造におけるSi-A1-O結合が切断されてSi-O結合となり、第2マクロ孔が形成されるものと推定される。したがって、第2マクロ孔は、硫黄化合物に対しては弱いながらもある程度の吸着選択性を有し、一方炭化水素系ガスに対してはほとんど選択吸着性を示さないものと考えられることから、バインダ添加ゼオライトにおいて、バインダにより形成されるマクロ孔（以下第3マクロ孔）の場合のように、炭化水素系ガスのマクロ孔壁への吸着、ひいては吸着された炭化水素系ガスによるミクロ孔へ通ずるマクロ孔の閉塞により硫黄化合物のミクロ孔への拡散が妨害されてミクロ孔への硫黄化合物の吸着性能が低下することがないものと推定される。しかしながら、第2マクロ孔の量が多すぎると、ミクロ孔の量が減少して硫黄化合物の吸着率も低下することになり、一方第2マクロ孔の量が少なすぎると吸着剤表面からミクロ孔への硫黄化合物の拡散抵抗が大きくなったり、高濃度の炭化水素系ガスにより硫黄化合物のミクロ孔への拡散妨害があって吸着率が低下するものと推定される。上記した理由により、上記熱処理によって得られるA型またはX型改質バインダレスゼオライトは、ミクロ孔を有するゼオライト結晶体を90~96重量%の範囲で含有することが好ましい。

【0009】A型またはX型バインダレスゼオライトにおける第1マクロ孔は、これらのバインダレスゼオライトを製造する際に、ミクロ孔を有するゼオライト結晶体の結晶構造が破壊されて形成されたものであって、上記第2マクロ孔に類似するものである。

【0010】上記A型およびX型バインダレスゼオライトにおいて、全孔容積に対する第1マクロ孔の容積百分率は通常10~30%の範囲にあり、前記改質バインダレスゼオライトの全孔容積に対する全マクロ孔容積百分率は通常30~45%、好ましくは35~40%の範囲にあり、該百分率が30%未満では硫黄化合物などの微量成分のマクロ孔からミクロ孔への拡散が充分に行なわ

れないので好ましくなく、45%を超えると吸着選択性を有するミクロ孔が必要以上に減少してしまうため好ましくない。

【0011】本発明において、前記改質バインダレスゼオライトに担持される金属としてマンガン、コバルト、銅、ニッケル、鉄および白金を使用することができる。

【0012】該金属は、含浸またはイオン交換により前記改質バインダレスゼオライトに担持することができる。含浸により担持する場合の担持量は0.01~1重量%、好ましくは0.01~0.1重量%の範囲にあり、該担持量が0.01重量%未満では吸着活性が充分に得られないので好ましくなく、1重量%を超えるとミクロ孔の細孔径に悪影響を及ぼすので好ましくない。前記金属をイオン交換により担持する場合の担持量は、イオン交換率として20~40%、好ましくは20~30%の範囲にあり、該イオン交換率が20%未満では吸着活性が充分得られないので好ましくなく、40%を超えるとミクロ孔の細孔径に悪影響を及ぼすので好ましくない。

【0013】本発明における炭化水素系ガスの例として、例えば、都市ガス、天然ガス、LPG、ナフサ、灯油などの液化石油ガスなどがあげられ、燃料電池、水素製造装置、都市ガス製造装置などの原料ガスを包含する。

【0014】本発明における炭化水素系ガス中に含まれる微量成分の例として、例えば、硫化水素、メチルメルカプタン、メチルサルファイド、ジメチルサルファイド、トリーブチルメルカプタン、硫化カルボニル、チオフエンなどの硫黄化合物、一酸化炭素、二酸化炭素などがあげられる。

【0015】本発明における炭化水素系ガス中に含まれる硫黄化合物などの微量成分の除去方法は、例えば、流通系充填層に充填された本発明の前記吸着剤に、炭化水素系ガスを一定条件下、例えば反応温度0~50℃、反応圧力1~10kg/cm<sup>2</sup>およびGHSV10000~95000h<sup>-1</sup>の条件下に接触させることにより行なわれる。上記反応圧力が10kg/cm<sup>2</sup>を超えると炭化水素成分の共吸着の影響が大きくなるので好ましくない。

【0016】

【実施例】以下、実施例および比較例により本発明をさらに詳しく説明する。ここで特に断らない限り「%」は重量基準による。ミクロ孔を有するゼオライト結晶体の含有率はX線回折法、電子線回折法などの方法により測定し、全孔容積に対するマクロ孔容積百分率は、BET法、細孔分布法などの方法により測定した。

【0017】製造例1

ミクロ孔径が5ÅのBL型ゼオラム-A5（東ソー社製、A型バインダレスゼオライト、商品名、全孔容積に対する第1マクロ孔容積百分率15%、ゼオライト結晶

5

体含有率約98%) 20gを800℃で6時間熱処理してマイクロ孔を有するゼオライト結晶体含有率92%および全孔容積に対する全マクロ孔容積百分率35%の熱処理バインダレスゼオライト20gを得た。別途調製した0.5mol/リットルの硝酸コバルト水和物の水溶液0.5リットルに、熱処理バインダレスゼオライト10gを添加して1時間含浸後、120℃で10時間乾燥し、次いで500℃で3時間焼成して吸着剤(以下、吸着剤1)10gを得た。コバルトの担持量は、蛍光X線分析法、ICP発光分光法および溶媒抽出法により分析したところ、0.08%であった。

#### 【0018】製造例2

マイクロ孔径が5ÅのBL型ゼオラム-A5(東ソー社製、A型バインダレスゼオライト、商品名、全孔容積に対する第1マクロ孔容積百分率15%、ゼオライト結晶体含有率約98%) 20gを600℃で10時間熱処理してマイクロ孔を有するゼオライト結晶体含有率95%および全孔容積に対する全マクロ孔容積百分率38%を有する熱処理バインダレスゼオライト20gを得た。別途調製した0.7mol/リットルの硝酸ニッケル水和物の水溶液0.7リットルに、熱処理バインダレスゼオライト10gを添加して1時間含浸後、120℃で10時間乾燥し、次いで500℃で3時間焼成して吸着剤(以下、吸着剤2)10gを得た。ニッケルの担持量は、蛍光X線分析法、ICP発光分光法および溶媒抽出法により分析したところ、0.08%であった。

#### 【0019】製造例3

マイクロ孔径10ÅのBL型MS-13X(UCC社製、X型バインダレスゼオライト、商品名、全孔容積に対する第1マクロ孔容積百分率16%、ゼオライト結晶体含有率約98%) 30gを1000℃で3時間熱処理してマイクロ孔を有するゼオライト結晶体含有率92%および全孔容積に対する全マクロ孔容積百分率40%を有する熱処理バインダレスゼオライト30gを得た。別途調製した0.5mol/リットルの硝酸銅水溶液0.8リットルに、熱処理バインダレスゼオライト10gを添加し、40℃の温度でイオン交換率が26%になるまでイオン交換を行なった。次いで、水洗、自然乾燥後、115℃で10時間乾燥し、次いで500℃で3時間焼成して吸着剤(以下、吸着剤3)10gを得た。

#### 【0020】製造例4

製造例1のバインダレスゼオライトに代えて、マイクロ孔径5ÅのゼオラムA5(東ソー社製、A型バインダ添加ゼオライト成形体、商品名、全孔容積に対する第1マクロ孔容積百分率85%、ゼオライト結晶体含有率70重

6

量%) 40gを使用する以外、製造例1と同様にして吸着剤(以下、比較吸着剤1)40gを得た。

#### 【0021】製造例5

製造例3の熱処理バインダレスゼオライトに代えて、マイクロ孔径10ÅのMS-13X(UCC社製、X型バインダ添加ゼオライト成形体、商品名、ゼオライト結晶体含有率約70%、全孔容積に対する第1マクロ孔容積百分率82%、商品名) 30gを使用する以外、製造例3と同様にして吸着剤(以下、比較吸着剤2)30gを得た。

#### 【0022】製造例6

製造例1の熱処理バインダレスゼオライトに代えて、マイクロ孔径5ÅのA型ゼオライトの結晶粒(マイクロ孔を有するゼオライト結晶体含有率99%、全孔容積に対する第1マクロ孔容積百分率13%) 50gを成形しないでそのまま使用する以外、製造例3と同様にして吸着剤(以下、比較吸着剤3)50gを得た。

#### 【0023】製造例7

製造例3の熱処理バインダレスゼオライトに代えて、マイクロ孔径10ÅのX型ゼオライトの結晶粒(マイクロ孔を有するゼオライト結晶体含有率98%、全孔容積に対する第1マクロ孔容積百分率10%) 40gを成形しないでそのまま使用する以外、製造例3と同様にして吸着剤(以下、比較吸着剤4)40gを得た。

#### 【0024】製造例8

製造例1のA型バインダレスゼオライトを熱処理しない以外、製造例1と同様にして吸着剤(比較吸着剤5)20gを得た。

#### 【0025】製造例9

製造例3のX型バインダレスゼオライトを熱処理しない以外、製造例3と同様にして吸着剤(比較吸着剤6)30gを得た。

#### 【0026】実施例1

直径30mm、長さ300mmの円筒状リアクターに、製造例1で得られた吸着剤1の30mlを充填し(径1.5mm、長さ5.0mm、ペレット状; 充填密度約0.65)、下記組成: メタン90.38容量%、エタン4.55容量%、プロパン3.31容量%、イソブタン0.73容量%、ノルマルブタン0.94容量%、イソペンタン0.03容量%、ノルマルペンタン0.01容量%、窒素0.05容量%および硫化水素15ppmよりなる試料ガスを表1

#### 【0027】

#### 【表1】

表 1

反 応 温 度 (°C)	2 0
反 応 圧 力 (kg/cm <sup>2</sup> )	1 (常圧)
ガス流通量 (ℓ/hr)	3 0 0
G H S V (h <sup>-1</sup> )	1 0 0 0 0
破 過 点	出口ガス中硫化水素の濃度が 0. 5 p p mとなった点

【0028】に示す条件下に、該吸着剤充填リアクターに流通させて試料ガス中の硫化水素の吸着実験を行ない、硫化水素の吸着量を測定した。得られた吸着量を吸着率として表2に示す。表2において吸着率とは、吸着剤の単位重量当りの硫化水素の吸着量を硫黄原子の量としてその百分率で表わしたものである。

\*【0029】実施例2～6および比較例1～12

実施例1の条件に代えて、表2に示す条件にそれぞれ変更した以外、実施例1と同様の実験を行なった。得られた結果を表2に示す。

【0030】

\*20 【表2】

表 2

実施例 および 比較例	吸 着 剤	反応圧力 (kg/cm <sup>2</sup> )	ガス処理量 (標準状態) (m <sup>3</sup> )	吸着率 (%)
実施例 1	吸着剤 1	1	2 4 6	2 7
実施例 2	吸着剤 1	3	3 1 9	3 5
実施例 3	吸着剤 2	1	2 2 8	2 5
実施例 4	吸着剤 2	3	2 9 2	3 2
実施例 5	吸着剤 3	1	2 3 7	2 6
実施例 6	吸着剤 3	3	3 2 8	3 6
比較例 1	比較吸着剤 1	1	1 1 9	1 3
比較例 2	比較吸着剤 1	3	6 4	7
比較例 3	比較吸着剤 2	1	1 1 0	1 2
比較例 4	比較吸着剤 2	3	4 6	5
比較例 5	比較吸着剤 3	1	1 6 4	1 8
比較例 6	比較吸着剤 3	3	1 8 2	2 0
比較例 7	比較吸着剤 4	1	1 5 5	1 7
比較例 8	比較吸着剤 4	3	1 8 2	2 0
比較例 9	比較吸着剤 5	1	2 0 0	2 2
比較例 10	比較吸着剤 5	3	1 6 4	1 8
比較例 11	比較吸着剤 6	1	1 9 1	2 1
比較例 12	比較吸着剤 6	3	1 5 5	1 7

【0031】実施例7

実施例1の試料ガスにおける硫化水素15ppmに代

てジメチルサルファイド20ppmを含有する試料ガス※50

※および吸着剤3を使用する以外、実施例1と同様の実験を行なった。得られた結果を表3に示す。

【0032】実施例8および比較例13～18



実施例7の条件に代えて、表3に示す条件にそれぞれ変更した以外、実施例7と同様の実験を行なった。得られた結果を表3に示す。

【0033】実施例9

実施例1の試料ガスにおける硫化水素15ppmに代えて二酸化炭素50ppmを含有する試料ガスおよび吸着剤3を使用する以外、実施例1と同様の実験を行なった。吸着率は、吸着剤に対する二酸化炭素の吸着量の重\*

\*量%で表わす。

【0034】実施例10および比較例19～24

実施例9の条件に代えて、表3に示す条件にそれぞれ変更した以外、実施例9と同様の実験を行なった。得られた結果を表3に示す。

【0035】

【表3】

表 3

実施例 および 比較例	吸着剤	反応圧力 (kg/cm <sup>2</sup> )	ガス処理量 (標準状態) (m <sup>3</sup> )	吸着率 (%)
実施例7	吸着剤3	1	157	23
実施例8	吸着剤3	3	191	28
比較例13	比較吸着剤2	1	68	10
比較例14	比較吸着剤2	3	48	7
比較例15	比較吸着剤4	1	89	13
比較例16	比較吸着剤4	3	102	15
比較例17	比較吸着剤6	1	116	17
比較例18	比較吸着剤6	3	89	13
実施例9	吸着剤3	1	36	18
実施例10	吸着剤3	3	50	25
比較例19	比較吸着剤2	1	16	8
比較例20	比較吸着剤2	3	12	6
比較例21	比較吸着剤4	1	24	12
比較例22	比較吸着剤4	3	20	10
比較例23	比較吸着剤6	1	34	17
比較例24	比較吸着剤6	3	30	15

【0036】

【発明の効果】本発明によれば、炭化水素系ガス、特に硫黄化合物などの微量成分を含有する燃料電池用原料ガス中に含まれる硫黄化合物などの微量成分の除去用とし※

※ですぐれた吸着性能を有する吸着剤および該吸着剤を使用して炭化水素系ガス、特に燃料電池用原料ガス中に含まれる微量成分、特に硫黄化合物を効率よく除去しうる方法が提供される。